

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-161933

(43)Date of publication of application : 21.06.1996

(51)Int.Cl.

H01B 3/02
 C01G 29/00
 C01G 49/00
 H01B 3/10
 H01L 27/10
 H01L 27/108
 H01L 21/8242
 H01L 21/8247
 H01L 29/788
 H01L 29/792
 H01L 41/24
 H01L 49/02

(21)Application number : 06-302133

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 06.12.1994

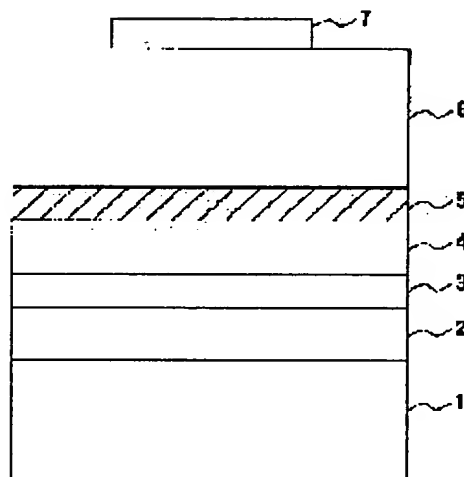
(72)Inventor : KIJIMA TAKESHI
 SATO SAKIKO
 MATSUNAGA HIRONORI
 OTANI NOBORU
 KOBAYASHI MASAYOSHI

(54) FERROELECTRIC THIN FILM AND FERROELECTRIC THIN FILM COATED BOARD AND MANUFACTURE OF FERROELECTRIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a dense and smooth surface a-axis oriented film with an excellent ferroelectric characteristic at a low temperature with excellent reproducibility for applying a ferroelectric substance $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ to the development of various kinds of devices, such as a ferroelectric non-volatile memory, a pyroelectric sensor.

CONSTITUTION: When a ferroelectric substance $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film 6 is formed on a board 1 on the surface of which a Pt electrode 4 is made by an MOCVD method, by interposing a titanium oxide buffer layer 5, the density and the surface smoothness of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film 6 manufactured thereon is improved. By setting a board temperature to from 360°C to 400°C at a film forming time so that the film lacks a Bi composition, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ microcrystal grains are dispersed in an amorphous titanium oxide medium so that a quite dense and smooth surface $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a-axis oriented film can be manufactured with excellent reproducibility.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3476932

[Date of registration] 26.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-161933

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/02	Z			
C 0 1 G 29/00				
49/00	A			
		7735-4M	H 0 1 L 27/ 10	6 5 1
			29/ 78	3 7 1
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-302133

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(22)出願日 平成6年(1994)12月6日

(72)発明者 木島 健

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 佐藤 咲子

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 松永 宏典

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外1名)

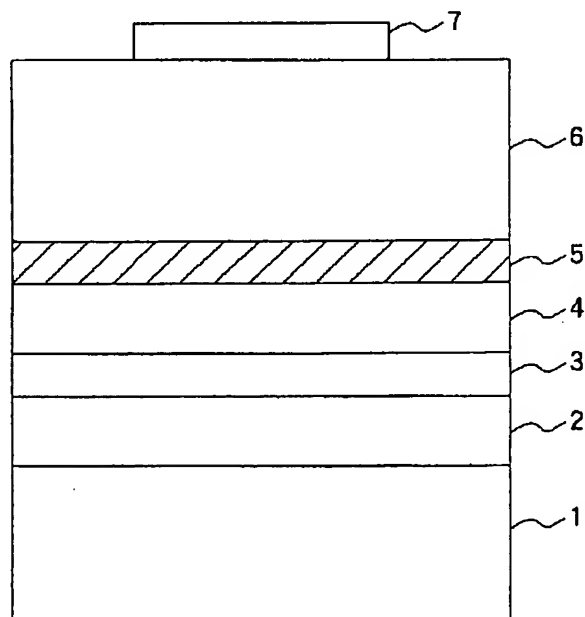
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜被覆基板並びに強誘電体薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を強誘電体不揮発性メモリや焦電センサ等の各種デバイス開発に適用する為に、緻密で表面平滑な強誘電体特性の優れたa軸配向膜を再現性良く低温で作製する。

【構成】表面にPt電極(4)を形成した基板上(1)にMOCVD法により強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜(6)を形成する際に、酸化チタンバッファ層(5)を挿入する事でその上に作製される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の緻密性および表面平滑性の改善が可能となる。さらに、成膜時の基板温度を300℃から400℃とし、Bi組成が不足した膜とする事で非晶質酸化チタン媒質の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒を分散させ、極めて緻密で表面平滑な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のa軸配向膜が再現性良く作製できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されて成る強誘電体薄膜。

【請求項2】 前記強誘電体物質が、化学式 $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ (A は Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択され、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択させるものであり、 m は1から8の自然数である)で示される層状結晶構造を有する強誘電体物質であることを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜。

【請求項3】 強誘電体物質が $Bi_4Ti_3O_{12}$ であり、非晶質が酸化チタンから成ることを特徴とする請求項2に記載の強誘電体薄膜。

【請求項4】 強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されて成る強誘電体薄膜が、バッファ層を介して基板上に形成されて成る強誘電体薄膜被覆基板。

【請求項5】 前記強誘電体物質が、化学式 $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ (A は Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択され、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択させるものであり、 m は1から8の自然数である)で示される層状結晶構造を有する強誘電体物質であり、前記バッファ層が酸化チタンであることを特徴とする請求項4に記載の強誘電体薄膜被覆基板。

【請求項6】 強誘電体物質が $Bi_4Ti_3O_{12}$ であり、非晶質が酸化チタンから成ることを特徴とする請求項5に記載の強誘電体薄膜被覆基板。

【請求項7】 化学式 $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ (A は Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択され、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択させるものであり、 m は1から8の自然数である)で示される層状結晶構造を有する強誘電体物質からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されてなる強誘電体薄膜被覆基板。

【請求項8】 前記強誘電体物質が $Bi_4Ti_3O_{12}$ であることを特徴とする請求項7に記載の強誘電体薄膜被覆基板。

【請求項9】 強誘電体薄膜の製造方法であって、基板上にMOCVD法によって酸化チタンバッファ層を成膜するステップと、前記バッファ層の上に連続して、層状結晶構造を有するピスマス系酸化物強誘電体薄膜を成膜するステップとを含む強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記ピスマス系酸化物が $Bi_4Ti_3O_{12}$ である、請求項9に記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項11】 酸化チタンバッファ層を成膜するステップと前記バッファ層の上に連続して $Bi_4Ti_3O_{12}$ 強誘電体薄膜を成膜するステップとにおいて、a軸配向膜

2

を得るために、基板温度を300℃から400℃の一定温度とする、請求項10に記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項12】 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 強誘電体薄膜のa軸配向性を向上させるために、300℃から500℃の範囲の一定温度で一定時間熱処理するステップをさらに含む、請求項11に記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、強誘電体薄膜、強誘電体薄膜被覆基板及び強誘電体薄膜の製造方法に関する。より詳しくは強誘電体メモリ素子、焦電センサ素子、圧電素子等に用いられる酸化物強誘電体薄膜、酸化物強誘電体薄膜被覆基板及び酸化物強誘電体薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 強誘電体は自発分極、高誘電率、電気光学効果、圧電効果および焦電効果等の多くの機能をもつ事から、コンデンサ、発振器、光変調器あるいは赤外線センサ等の広範なデバイス開発に応用されている。従来、これらの応用は強誘電体材料である硫酸グリシン(TGS)、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 等の単結晶や $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT)、PLZT等の焼結セラミックスを切断、研磨により50μm程度の厚さまで加工して用いていた。しかし、大型の単結晶は作製が困難で高価であり、また劈開性の為に加工が困難である。一方、セラミックスは一般に脆く、加工工程でのひび割れ等により50μm以下の厚さまで加工する事は困難である為、多くの手間を要し、生産コストも高くなる。

【0003】 一方、薄膜形成技術の進展に伴って、現在これらの強誘電体薄膜の応用分野が広がって来ている。特に最近、DRAM等の半導体メモリ素子との組み合わせにより高密度でかつ高速に動作する強誘電体不揮発性メモリ(FRAM)の開発が盛んに行われている。このようなデバイス開発には、残留自発分極(P_r)が大きくかつ抗電場(E_c)が小さく、低リーク電流であり、分極反転の繰り返し耐性の大きな材料が必要である。更には動作電圧の低減と半導体微細加工プロセスに適合する為に膜厚200nm以下の薄膜で上記の特性を実現する事が望まれる。

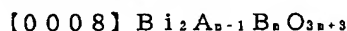
【0004】 これまでFRAM等への応用を目的として、 $PbTiO_3$ 、PZT、PLZT等の酸化物強誘電体の薄膜化がスパッタリング法、蒸着法、ゾルーゲル法、MOCVD法等によって試みられている。

【0005】 上述の材料の内でも、 $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (PZT)は最近最も集中的に研究されている材料であり、スパッタリング法やゾルーゲル法により強誘電特性の良好な薄膜が得られており、その残留自発分極P_rも10μC/cm²から26μC/cm²と大きな

値を示す。しかしながら、PZTの強誘電特性は組成xに大きく依存するにも拘わらず、蒸気圧の高いPbを含む為、成膜時や熱処理時等での膜組成変化が起こり易い事や、ピンホールの発生、下地電極PtとPbの反応による低誘電率層の発生等の結果、膜厚の低減に伴い、リーク電流や分極反転耐性の劣化が起こるという問題がある。この為、強誘電特性、分極反転耐性に優れた他の材料の開発が望まれている。

【0006】強誘電特性が良好であり、また、分極反転耐性に優れた材料としてY1という材料が注目を浴びている。Y1とは、化学式 $SrBi_2Ta_2O_{10}$ で示されるBi系層状酸化物材料であり、MOD法によって製造される。ここで、MOD法とは、以下の工程を含む方法である。すなわち、ゾルゲール法と同様に有機金属原料を所定の膜組成になるように混合し、濃度及び粘度を調整した塗布用の原料溶液を作成する。これを基板上にスピンコートし乾燥し、さらに有機成分の除去のために仮焼成を行う。これを所定の膜厚になるまで繰り返し、最後に本焼成による結晶化を行う。したがって、膜厚の制御は、1回の塗布膜の厚さに制限される。強誘電体薄膜材料としてのY1の最も大きい問題は、焼成温度が750℃から800℃と極めて高く、更に1時間以上という長い焼結時間が必要なことである。このように製造工程の温度が600℃を超えると、下地の白金電極と強誘電体間の相互拡散反応や更には下地電極の下シリコンや酸化シリコンとの反応が起こり、また強誘電体薄膜からの構成元素の揮発による膜組成の変化が発生し、実際のデバイス作製プロセスへの適用は困難となるからである。また、現在のところ、粒子径の大きい膜しか得られないことから、高集積デバイスの開発に必要なサブミクロンの微細加工には適応できない。さらに、塗布成膜であるため、段差部特性劣化、配線断線の問題がある。したがって、Y1は強誘電特性及び分極反転耐性には優れているものの、強誘電体薄膜材料としてはなお、大きな問題をもっている。

【0007】他方、リーク電流や分極反転耐性に悪影響を及ぼすPbを含まない酸化物強誘電体として次の様な一般式で表される層状結晶構造を有する一群のビスマス系酸化物強誘電体がある。



ここで、Aは Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 等、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 等、mは1から8である。その結晶構造の基本は、(m-1)個の ABO_3 からなるペロブスカイト格子が連なった層状ペロブスカイト層の上下を $(Bi_2O_2)^{2+}$ 層が挟み込んだ構造をなす。これらの材料の中でも、AがSr、Ba、Bi、BがTi、Ta、Nbの組み合わせに強誘電性を示すものが多い。上記Y1は、このビスマス系酸化物強誘電体の一種である。

【0009】中でも、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ (チタン酸ビスマス

ス)は異方性の強い層状ペロブスカイト構造(斜方晶系/格子定数: $a=5.411\text{Å}$ 、 $b=5.448\text{Å}$ 、 $c=32.83\text{Å}$)をもつ強誘電体であり、その単結晶の強誘電性はa軸方向に $P_r=50\mu C/cm^2$ 、 $E_c=50kV/cm$ 、c軸方向に $P_r=4\mu C/cm^2$ 、 $E_c=4kV/cm$ と優れた特性を持つ。この材料を強誘電体不揮発性メモリ等に應用する為には、基板に垂直方向に結晶のa軸成分を多く持つ様にする事が望ましい。

【0010】 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の薄膜化はこれまでに、MOCVD法やゾルゲール法により試みられている。しかしながら、従来の多くの報告では作製された薄膜はc軸配向膜であり、この材料のa軸方向の大きな P_r が十分に引き出されていないのが実情である。これは、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の結晶構造の極めて大きい異方性を反映した結晶成長速度の異方性に起因してc軸方向に薄い板状結晶粒が出来やすい事からc軸配向膜が得られ易いものと考えられている。従って、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の優れた強誘電特性を効率的に引き出す為には、基板に垂直にa軸方向成分をできるだけ多く持つ $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜を再現性良く作製する方法の確立が望まれる。

【0011】一方、MOCVD法によりPt等の金属電極上に $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜を作製する場合、基板表面での結晶核生成密度が小さく、上に述べた様な板状の粗大結晶粒子が発生し易い為に膜表面の凹凸が激しく、薄い膜厚ではピンホールの原因となる。これはリーク電流の発生原因にもなり、又、デバイス作製における膜の微細加工の精度劣化をもたらす。従って、動作電圧の低減と半導体プロセスとの整合性の為にも、より緻密で表面平滑な $Bi_4Ti_3O_{12}$ の薄膜作製方法の確立が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況の下になされたものであり、600℃以下の温度で製造可能であり、優れた強誘電特性を有し、リーク電流が少なく、かつ、実用化に耐え得る十分な分極反転耐性を有する強誘電体薄膜、強誘電体薄膜被覆基板及び強誘電体薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明の強誘電体薄膜は、強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されて成ることを特徴とする。

【0014】請求項2に記載の発明の強誘電体薄膜は、微小結晶粒子として非晶質の媒質中に分散されている強誘電体物質が、化学式 $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ (Aは Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択され、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択させるものであり、mは1から8の自然数である)で示される層状結晶構造を有する強誘電体物質であることを特徴とする。

5

【0015】請求項3に記載の発明の強誘電体薄膜は、微小結晶粒子として非晶質の媒質中に分散されている強誘電体物質が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であり、非晶質が酸化チタンから成ることを特徴とする。

【0016】請求項4に記載の強誘電体薄膜被覆基板は、強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されて成る強誘電体薄膜が、バッファ層を介して基板上に形成されて成ることを特徴とする。

【0017】請求項5に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板は、化学式 $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ （Aは Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択され、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択させるものであり、mは1から8の自然数である）の強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されて成る強誘電体薄膜が、バッファ層を介して基板上に形成されて成ることを特徴とする。

【0018】請求項6に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板は、強誘電体物質 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微小結晶粒子が、酸化チタンの非晶質の媒質中に分散されて成る強誘電体薄膜が、バッファ層を介して基板上に形成されて成ることを特徴とする。

【0019】請求項7に記載の強誘電体薄膜被覆基板は、化学式 $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ （Aは Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択され、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択させるものであり、mは1から8の自然数である）で示される層状結晶構造を有する強誘電体物質からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されて成ることを特徴とする。

【0020】請求項8に記載の強誘電体薄膜被覆基板は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されて成ることを特徴とする。

【0021】請求項9に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法は、基板上にMOCVD法によって酸化チタンバッファ層を成膜するステップと、前記バッファ層の上に連続して、層状結晶構造を有するビスマス系酸化物強誘電体薄膜を成膜するステップとを含むことを特徴とする。

【0022】請求項10に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法は、基板上にMOCVD法によって酸化チタンバッファ層を成膜するステップと、前記バッファ層の上に連続して、層状結晶構造を有する $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電体薄膜を成膜するステップとを含むことを特徴とする。

【0023】請求項11に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法は、酸化チタンバッファ層を成膜するステップと前記バッファ層の上に連続して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電

6

体薄膜を成膜するステップとにおいて、a軸配向膜を得るために、基板温度を300℃から400℃の一定温度とすることを特徴とする。

【0024】請求項12に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜のa軸配向性を向上させるために、300℃から500℃の範囲の一定温度で一定時間熱処理するステップをさらに含むことを特徴とする。

【0025】

【作用】請求項1に記載の発明の強誘電体薄膜によれば、強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、強誘電体物質の強誘電特性を有効に引き出すことが可能となる。

【0026】請求項2に記載の発明の強誘電体薄膜によれば、ビスマス系酸化物強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、ビスマス系酸化物強誘電体物質の強誘電特性を有効に引き出すことが可能となる。

【0027】請求項3に記載の発明の強誘電体薄膜によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微小結晶粒子が、酸化チタンの非晶質の媒質中に分散されているので、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電特性を有効に引き出すことが可能となる。

【0028】請求項4に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板によれば、強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、強誘電特性が有効に引き出され、強誘電特性の優れた基板が実現できる。また、バッファ層により、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0029】請求項5に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板によれば、ビスマス系酸化物強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、ビスマス系酸化物強誘電体物質の強誘電特性が有効に引き出され、強誘電特性の優れた基板が実現できる。また、酸化チタンバッファ層により、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0030】請求項6に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微小結晶粒子が、酸化チタンの非晶質の媒質中に分散されているので、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電特性が有効に引き出され、強誘電特性の優れた基板が実現できる。また、酸化チタンバッファ層により、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0031】請求項7に記載の強誘電体薄膜被覆基板によれば、層状結晶構造を有するビスマス系酸化物強誘電体物質からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されているので、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

7

【0032】請求項8に記載の強誘電体薄膜被覆基板によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されているので、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0033】請求項9に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、基板上にMOCVD法によって酸化チタンバッファ層を成膜するステップを含むので、緻密、表面平滑な強誘電体薄膜が再現性良く製造でき、リーク電流が低減でき、より薄い薄膜で良好な強誘電特性が実現出来る。

【0034】請求項10に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、緻密、表面平滑な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電体薄膜が再現性良く製造でき、リーク電流が低減でき、より薄い薄膜で良好な強誘電特性が実現出来る。

【0035】請求項11に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、酸化チタンバッファ層を成膜するステップと前記バッファ層の上に連続して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜を成膜するステップとにおいて、a軸配向膜を得るために、基板温度を300℃から400℃の一定温度とするので、緻密なa軸配向膜を低い基板温度で実現できる。これにより、200nm以下の膜厚で十分に低いリーク電流が実現でき、良好な残留自発分極と抗電場を持った強誘電性が得られる。さらには、微細加工プロセス工程においても十分な加工精度が得られる程の緻密で表面平滑性の良い薄膜が得られる。又、低温で成膜できることから予め素子が作り込まれた基板上に成膜する場合も、下地の素子への熱的な影響が避けられる。従って、強誘電体不揮発性メモリや焦電素子等の各種のデバイス開発への適用が可能となる。

【0036】請求項12に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、チタン酸ビスマス強誘電体薄膜のa軸配向性を向上させるために、300℃から500℃の範囲の一定温度で一定時間熱処理するステップをさらに含むので、結晶性の向上により強誘電特性がさらに向上する。

【0037】

【実施例】本発明では、基板としてシリコン単結晶ウェハ表面に熱酸化 SiO_2 層を形成した上にTiまたはTaの接着層を介して下地Pt電極を形成したものを用い、MOCVD法により酸化チタンバッファ層及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を連続して成膜した。ここで、ビスマス原料としてはトリオルトトリルビスマス($\text{Bi}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_7)_3$)、チタン原料としてはチタンイソプロポキサイド($\text{Ti}(\text{i}-\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)を用い、これらを加熱酸化しアルゴンガスをキャリアとして所定の温度に加熱保持した基板上に反応ガスの酸素と共に供給する。この時の成膜室内の圧力は10 Torr以下が望ましい。これは、この値を超えると気相反応が起こりやすいという問題点があるからである。なお、原料は上記のものに限

8

定されるわけではない。

【0038】これまでの報告によると、MOCVD法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を作製する場合、一般的に基板温度は500℃より高い温度に設定されている。すなわち、500℃以下の基板温度では常誘電体パイロクロア層 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が発生し、薄膜全体として良好な強誘電特性が得られない為である。又、これまで400℃以下での成膜の報告例はなく、この様な低温では十分な結晶性が得られないと考えられて来た。一方、基板温度を500℃よりも高く設定する事で結晶性は向上するが、結晶粒の成長が促進されて膜全体としては粗大結晶粒子からなる表面凹凸の激しい膜となり易い。この為、薄い膜厚ではリーク電流が発生し易く、リーク電流の発生を抑制し強誘電特性を確認する為には1μm近い膜厚が必要となる。これでは、デバイスを作製する為の微細加工は困難である。

【0039】本発明の第1の実施例によれば、MOCVD法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の作製時に酸化チタンバッファ層を用いる事で後で説明するように $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の核発生密度を大きくする事ができ、その結果、結晶粒子の粗大化を抑制して膜の緻密化、表面平滑性が実現でき、リーク電流を抑制することができる。また、成膜温度は600℃以下である。

【0040】また、本発明の第2の実施例によれば、酸化チタンバッファ層を介して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を作製し、非晶質酸化チタン媒質内に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶粒子を分散させた膜構造とする事で200nm以下の膜厚でリーク電流が少なく、十分な強誘電特性を持った緻密、表面平滑な薄膜が得られる。これは酸化チタンはPt電極上に緻密、均質な薄膜が得られ易く、この酸化チタン膜上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜する場合、Pt電極上に比べ同じ酸化物であることから $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶核生成密度が大きくなり、緻密な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜が得られ易くなるものと考えられる。また、この酸化チタンバッファ層は、目的の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の構成元素以外のものを含まず $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜中への不純物混入が避けられる点でも有利である。さらに、非晶質酸化チタン媒質内に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶粒子を分散させたことにより、非晶質酸化チタン自体が高抵抗で極めて緻密である為に、膜全体が緻密、表面平滑でリーク電流の少ないものとなる。更に、本発明によれば、成膜温度を従来結晶性の薄膜が得られないと思われていた低い基板温度(300℃から400℃)で成膜する事で、これまで実現が困難であった $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のa軸配向膜が得られ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のa軸方向の大きな残留自発分極成分を有効に引き出す事が可能となる。

【0041】さらに本発明の第3の実施例によれば、第2の実施例で作成した薄膜に熱処理を行うことにより強誘電体薄膜のa軸配向性をさらに向上させることができる。

【0042】以下にそれぞれの実施例の詳細を説明する。

【0043】まず、第1の実施例について説明する。

【0044】図1に示す様に、本実施例ではシリコン単結晶(100)面基板1の表面に膜厚200nmの熱酸化膜2が形成され、その上に膜厚30nmのタンタルTa層を接着層3として(111)面配向した白金Pt下部電極4を形成したものを基板として用いた。この基板上への強誘電体薄膜の作製はMOCVD法を用いた。MOCVD成膜法としては、コールドウォール型の縦型成

*膜槽内で所定の温度に加熱保持された基板表面の上部に設置されたノズルから原料ガス及び酸素ガスを供給する事で酸化膜を作製する。原料としてトリオルトトリルビスマスBi($\text{o-C}_7\text{H}_7$)₃およびチタンイソプロポキサイドTi($\text{i-OC}_3\text{H}_7$)₄を用い、以下の表1の成膜条件により酸化チタンバッファ層及びBi₄Ti₃O₁₂薄膜を作製した。

【0045】

【表1】

原料	Bi($\text{o-C}_7\text{H}_7$) ₃	Ti($\text{i-OC}_3\text{H}_7$) ₄
原料温度	160℃	50℃
キャリアガス(Ar)流量	200sccm	100sccm
反応ガス(O ₂)流量	1000sccm	
反応圧力	5Torr	

【0046】まず基板温度を500℃とし、Ti原料のみを5分間供給し酸化チタンバッファ層を形成した後、引き続きBi原料とTi原料およびO₂ガスを同時に20分間供給しBi₄Ti₃O₁₂薄膜を形成した。また比較の為に、酸化チタンバッファ層なしで作製したBi₄Ti₃O₁₂薄膜も準備した。作製した薄膜の膜厚は、酸化チタンバッファ層ありでは100nm、バッファ層なしでは約80nmであった。図2にそれぞれの薄膜の表面SEM写真による表面モフォロジーと断面形状の比較を示す。図2の(a)は、酸化チタンバッファ層がある場合、(b)はない場合を示す。また図3にそれぞれの膜のX線回折パターンを示す。図3の(a)は、酸化チタンバッファ層がある場合、(b)はない場合を示す。両者共、Bi₄Ti₃O₁₂のc軸配向膜が得られている事がわかる。しかし、膜表面の状態についてはバッファ層なしの薄膜では0.5μm程度の板状結晶粒子の集合体からなり、表面凹凸が激しい。一方、酸化チタンバッファ層を挿入した薄膜では、0.1μm程度の結晶粒子が緻密に存在しており表面凹凸も極めて平滑である。以上の様に、酸化チタンバッファ層の挿入がその上に作製されるBi₄Ti₃O₁₂薄膜の緻密、平滑化に極めて有効である事が示された。

【0047】ここで成膜中の基板温度は450℃から650℃であることが好ましい。この範囲より高くなると、結晶粒子の粗大化が著しくなるという問題があり、低くなるとパイロクロア相が発生するという問題があるからである。また、酸化チタンバッファ層の厚さは、20nm以下であることが好ましい。これより厚くなると膜厚全体に占めるバッファ層の厚さが大きくなり、キャパシタを形成した場合に強誘電体にかかる実効的な電圧が小さくなるという問題があるからである。

【0048】第1の実施例で作製したBi₄Ti₃O₁₂薄膜の上に60μm角のPt電極を蒸着しキャパシタを形

成した。酸化チタンバッファ層がある場合のこのキャパシタについて強誘電特性の測定を行ったところ、明確なヒステリシス曲線が得られた。4Vの電圧印加により残留自発分極Pr=0.8μC/cm²、抗電場Ec=17kV/cmの値が得られている。

【0049】本実施例で得られた膜の強誘電極特性の疲労特性の測定を行った。電圧2V、パルス幅8.6μsのバイポーラ2連パルスを繰り返して印加した場合の残留分極値の変化は、繰り返し回数10⁵回で約10%のPrの減少が認められる程度であり、従来のPZT材料(疲労耐性は10³回以下)に比べると本発明で得られる強誘電極体膜の疲労特性は極めて優れている事が分かる。

【0050】さらに、3Vのバイアス電圧をかけた際のリーク電流は、0.8×10⁻⁷A/cm²と低い値となった。

【0051】つぎに、第2の実施について説明する。

【0052】まず、Bi₄Ti₃O₁₂薄膜の配向性に及ぼす成膜温度の効果について検討した。第1の実施例と同様の成膜条件により酸化チタンバッファ層を挿入したBi₄Ti₃O₁₂薄膜の成膜を、基板温度300℃及び400℃で行った。成膜時間は酸化チタン5分、Bi₄Ti₃O₁₂を60分とした。得られた膜厚は、300℃で約100nm、400℃で約150nmであった。この膜厚の違いは基板温度が低くなるにつれて、Bi原料の成膜速度が急激に減少する為である。従って、得られた膜はBiが不足した組成となった。EPMA分析の結果、膜のBi/Ti組成比は基板温度400℃では0.43、300℃では0.21であった。しかし、その表面モフォロジーは図4(a)に基板温度300℃で得られた薄膜の表面SEM写真を示した様に、0.05μm以下の粒子からなる極めて緻密な膜が得られている事が分かる。図4(b)は薄膜のSEM断面写真を示す。図5に

この薄膜のX線回折パターンを示す。明らかに第1の実施例で得られたc軸配向膜の回折パターンとは異なり、約 33° に反射が認められるだけである。作製した薄膜の組成は目的としている $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ とは大きく異なっている為、Bi不足の相が発生する事が考えられる。しかし、解析の結果、この反射は $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ の(200)反射に対応しており、Biが少ない $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$ や $\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{O}_{11}$ 及び酸化チタンの反射には対応していない事が分かった。従って、低温で作製した薄膜がa軸配向膜となっている事がわかる。この結果から、本実施例で得られた薄膜の構造は、酸化チタンを主成分とする非晶質媒質の中に $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 微結晶粒が分散したものと考えられる。以上の結果は基板温度 400°C でも同様であった。すなわち、Biが少ないチタン酸ビスマスや酸化チタンは結晶化温度が $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ よりも高く、基板温度が 300°C から 400°C と低い場合には膜中のBiが核となり $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ のみが優先的に結晶化し、その他の成分は非晶質の酸化チタンとして存在するものと考えられる。図8に、本実施例に対応する膜構造を、第1の実施例の膜構造と対比して示す。(a)、(b)が本実施例に対応する膜構造、(c)が第1の実施例に対応する膜構造である。

【0053】この様にして作製された膜は、非晶質の酸化チタンの存在により膜自体が極めて緻密でその表面平滑性に富む。更には、後で説明するように、酸化チタンの高抵抗特性により薄い膜厚でもリーク電流が低減出来る点で極めて有用である。

【0054】本実施例により、成膜中の基板温度を 300°C から 400°C と低く設定する事で、膜全体のBi/Tl組成比が $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ から大きくずれたBi不足の組成の膜を非晶質の酸化チタン媒質の中に $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒が分散した構造とする事ができ、更に $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 結晶はa軸に配向する事が可能となる。

【0055】ここで、成膜中の基板温度が 300°C より低いと膜中のBi量が極めて少なくなるという問題点があり、 400°C より高いと膜中のBi量が増えてa軸配向性が失われると同時にパイロクロア相が発生するという問題点がある。

【0056】また、酸化チタンバッファ層の厚さは、 20nm 以下であることが好ましい。これより厚くなると膜厚全体に占めるバッファ相の厚さが大きくなり、キャパシタを形成した場合に強誘電体にかかる実効的な電圧が小さくなるという問題があるからである。

【0057】第2の実施例で基板温度 300°C で作製した $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の上に $60\mu\text{m}$ 角のPt電極を蒸着しキャパシタを形成した。このキャパシタについて強誘電特性の測定を行ったところ、明確なヒステリシス曲線が得られた。図6にこのヒステリシス曲線を示す。 6V の電圧印加により残留自発分極 $\text{Pr}=1.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電場 $\text{Ec}=78\text{kV}/\text{cm}$ の値が得られてい

る。この事は、第2の実施例のX線回折パターンが $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ の(200)反射である事を意味している。これは、Bi/Tl組成比の異なる他のチタン酸ビスマスは強誘電性を持たないからである。

【0058】本実施例で得られた膜の強誘電極特性の疲労特性の測定を行った。電圧 2V 、パルス幅 $8.6\mu\text{s}$ のバイポーラ2連パルスを繰り返して印加した場合の残留分極値の変化は、繰り返し回数 10^{10} 回で約8%のPrの減少が認められる程度であり、従来のPZT材料(疲労耐性は 10^8 回以下)に比べると本発明で得られる強誘電極体膜の疲労特性は極めて優れていることが分かる。

【0059】さらに、 3V のバイアス電圧をかけた際のリーク電流は、 $0.9 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ と低い値となった。

【0060】つぎに、第3の実施例について説明する。第3の実施例では、第2の実施例の薄膜を熱処理する事で強誘電特性の改善を試みた。酸素気流中で 400°C 、 500°C 、 600°C でそれぞれ15秒間の高速熱処理(RTA)を行い、結晶性と強誘電特性の変化を調べた。その結果、 500°C までは $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ のa軸配向性を維持し(200)反射形状が鋭くなり結晶性の向上が認められるが、 600°C では $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ の反射が失われ常誘電体であるパイロクロア構造の $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$ が急激に発生する事が分かった。この事を反映して、 600°C 熱処理後では強誘電特性は確認できなかったが、 500°C 熱処理後の薄膜で強誘電特性の測定を行った所、図7に示すように熱処理前に比べて結晶性の向上を反映してPrおよびEcに改善が見られた。すなわち、 2V という低電圧印加によって $\text{Pr}=4.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ec}=39\text{kV}/\text{cm}$ の値が得られた。これらの値は、a軸配向の薄膜が得られた事を反映した結果であり、従来のc軸配向膜では単結晶であっても実現不可能な特性である。この様に、成膜後の高速熱処理によって強誘電特性の改善が図れる事が明らかになったが、その熱処理温度に上限がある事も分かった。すなわち、後熱処理による特性改善には 500°C 以下で熱処理する事が必要である。また、熱処理温度は、 300°C 以上である必要がある。これより低いと成膜温度より低く、熱処理効果は認められないという問題点があるからである。

【0061】本実施例で得られた膜の強誘電極特性の疲労特性の測定を行った。電圧 2V 、パルス幅 $8.6\mu\text{s}$ のバイポーラ2連パルスを繰り返して印加した場合の残留分極値の変化は、繰り返し回数 10^{11} 回で約9%のPrの減少が認められる程度であり、従来のPZT材料(疲労耐性は 10^8 回以下)に比べると本発明で得られる強誘電極体膜の疲労特性は極めて優れていることが分かる。

【0062】さらに、 3V のバイアス電圧をかけた際のリーク電流は、 $0.8 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ と低い値とな

った。

【0063】

【発明の効果】請求項1に記載の発明の強誘電体薄膜によれば、強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、強誘電体物質の強誘電特性を有効に引き出すことが可能となる。

【0064】請求項2に記載の発明の強誘電体薄膜によれば、ビスマス系酸化物強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、ビスマス系酸化物強誘電体物質の強誘電特性を有効に引き出すことが可能となる。

【0065】請求項3に記載の発明の強誘電体薄膜によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微小結晶粒子が、酸化チタンの非晶質の媒質中に分散されているので、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電特性を有効に引き出すことが可能となる。

【0066】請求項4に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板によれば、強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、強誘電体物質の強誘電特性が有効に引き出され、強誘電特性の優れた基板が実現できる。また、バッファ層により、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0067】請求項5に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板によれば、ビスマス系酸化物強誘電体物質の微小結晶粒子が、強誘電体物質を構成する元素を含む非晶質の媒質中に分散されているので、ビスマス系酸化物強誘電体物質の強誘電特性が有効に引き出され、強誘電特性の優れた基板が実現できる。また、酸化チタンバッファ層により、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0068】請求項6に記載の発明の強誘電体薄膜被覆基板によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微小結晶粒子が、酸化チタンの非晶質の媒質中に分散されているので、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電特性が有効に引き出され、強誘電特性の優れた基板が実現できる。また、酸化チタンバッファ層により、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。さらに、酸化チタンバッファ層及び非晶質酸化チタン媒質自体が強誘電体物質である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の構成元素以外の元素を含まない点で膜特性の劣化原因となる不純物混入の心配がなく、膜特性の劣化を避けることができる。

【0069】請求項7に記載の強誘電体薄膜被覆基板によれば、層状結晶構造を有するビスマス系酸化物強誘電体物質からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されているので、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0070】請求項8に記載の強誘電体薄膜被覆基板によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる強誘電体薄膜が、酸化チタンからなるバッファ層を介して基板上に形成されて

いるので、緻密かつ表面平滑な薄膜被覆基板が実現できる。

【0071】請求項9に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、基板上にMOCVD法によって酸化チタンバッファ層を成膜するステップを含むので、緻密、表面平滑な強誘電体薄膜が再現性良く製造でき、リーク電流が低減でき、より薄い薄膜で良好な強誘電特性が実現出来る。また、強誘電体薄膜が緻密、表面平滑である事から、半導体プロセスの様な微細加工によっても十分な加工精度が確保できる点でも、デバイス開発への適用が容易となる。

【0072】請求項10に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、緻密、表面平滑な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電体薄膜が再現性良く製造でき、リーク電流が低減でき、より薄い薄膜で良好な強誘電特性が実現出来る。また、強誘電体薄膜が緻密、表面平滑である事から、半導体プロセスの様な微細加工によっても十分な加工精度が確保できる点でも、デバイス開発への適用が容易となる。

【0073】請求項11に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、酸化チタンバッファ層を成膜するステップと前記バッファ層の上に連続して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜を成膜するステップとにおいて、a軸配向膜を得るために、基板温度を300℃から400℃の一定温度とするので、緻密なa軸配向膜を低い基板温度で実現できる。これにより、200nm以下の膜厚で十分に低いリーク電流が実現でき、良好な残留自発分極と抗電場を持った強誘電性が得られる。さらには、微細加工プロセス工程においても十分な加工精度が得られる程の緻密で表面平滑性の良い薄膜が得られる。また、低温で成膜できる事から予め素子が作り込まれた基板上に成膜する場合も、下地の素子への熱的な影響が避けられる。従って、強誘電体不揮発性メモリや焦電素子等の各種のデバイス開発への適用が可能となる。さらに、酸化チタンバッファ層及び非晶質酸化チタン媒質自体が強誘電体物質である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の構成元素以外の元素を含まない点で膜特性の劣化原因となる不純物混入の心配がなく、膜特性の劣化を避けることができる。

【0074】請求項12に記載の発明の強誘電体薄膜の製造方法によれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜のa軸配向性を向上させるために、300℃から500℃の範囲の一定温度で一定時間熱処理するステップをさらに含むので、結晶性の向上により強誘電特性がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る強誘電体素子の断面概略図である。

【図2】第1の実施例で作製された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のSEM写真である。

【図3】第1の実施例で作製された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜

15

のX線回折パターンを示す図である。

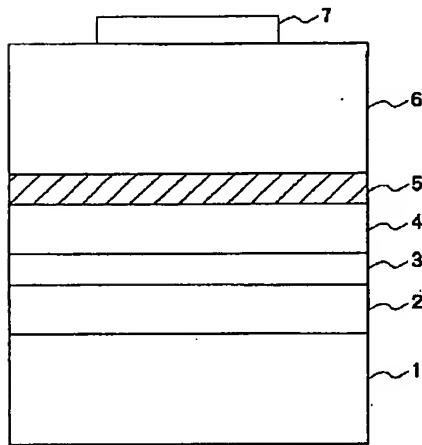
【図4】第2の実施例で作製された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のSEM写真である。

【図5】第2の実施例で作製された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図6】第3の実施例の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ （熱処理前）の強誘電ヒステリシス曲線を示す図である。

【図7】第3の実施例の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ （熱処理後）の強誘電ヒステリシス曲線を示す図である。

【図1】



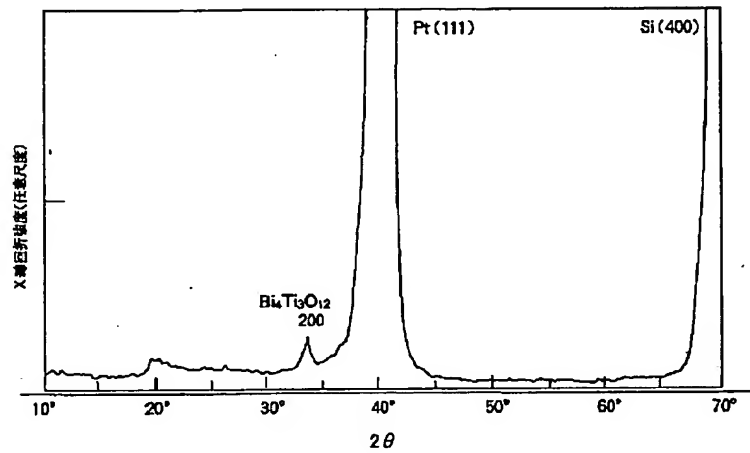
16

【図8】 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の膜構造を示す図である。

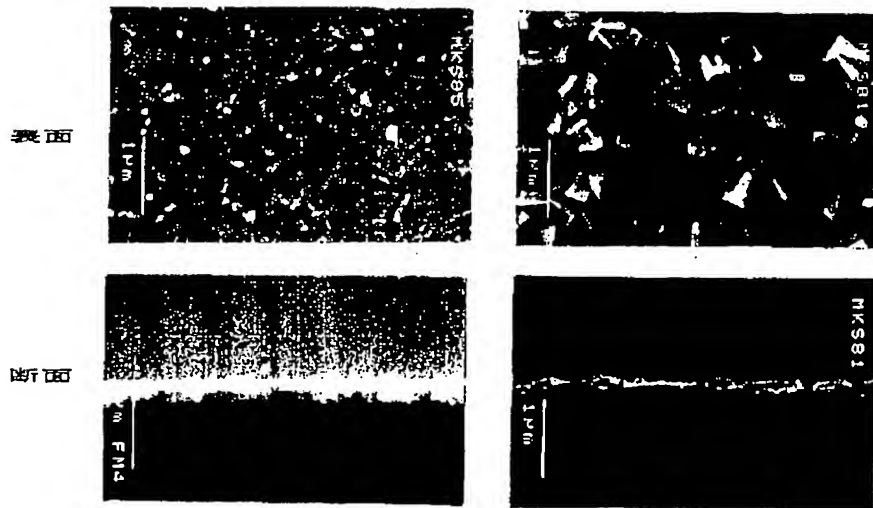
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 シリコン熱酸化膜
- 3 接着層
- 4 白金下地電極
- 5 酸化チタンバッファ層
- 6 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜
- 7 白金上部電極

【図5】



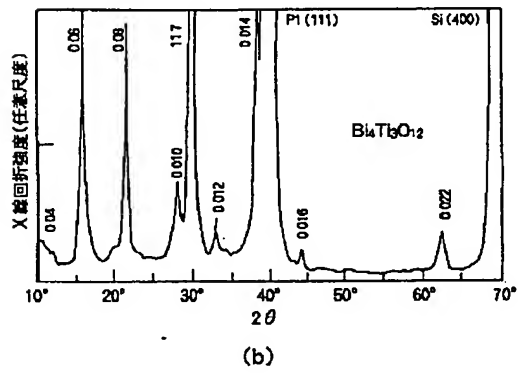
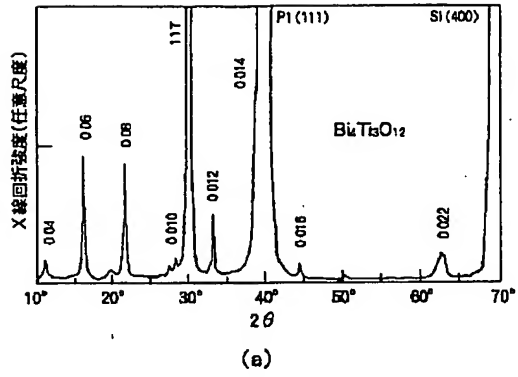
【図2】



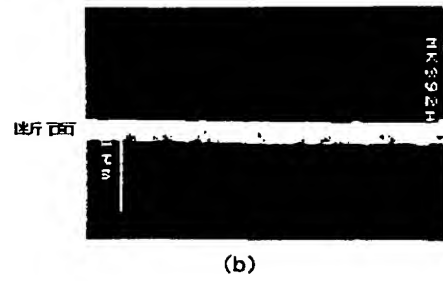
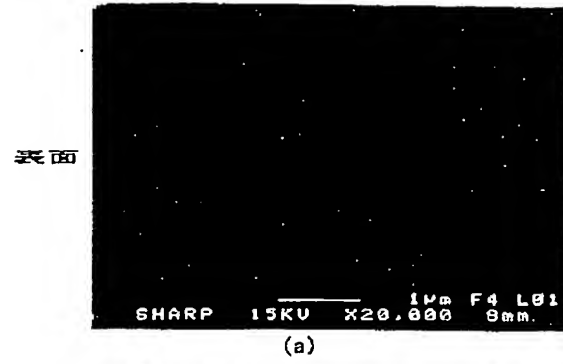
(a) 酸化チタンバッファ層あり

(b) 酸化チタンバッファ層なし

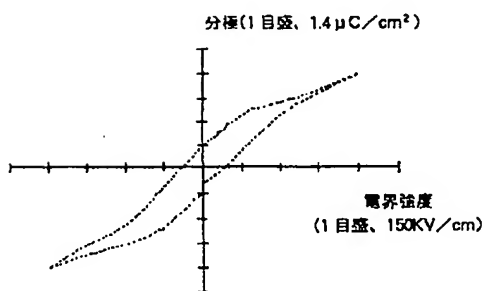
【図3】



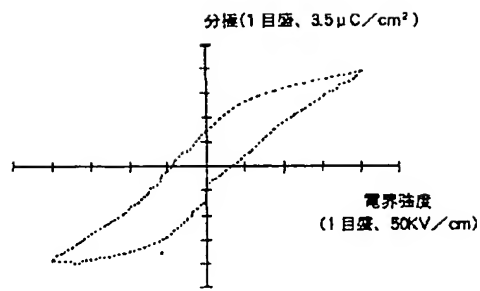
【図4】



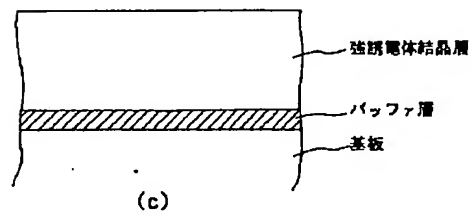
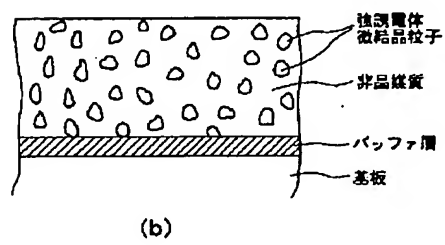
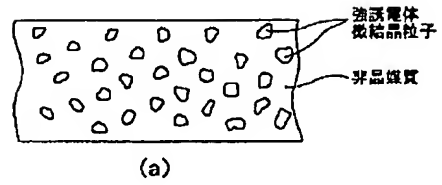
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成6年12月26日

【手続補正1】

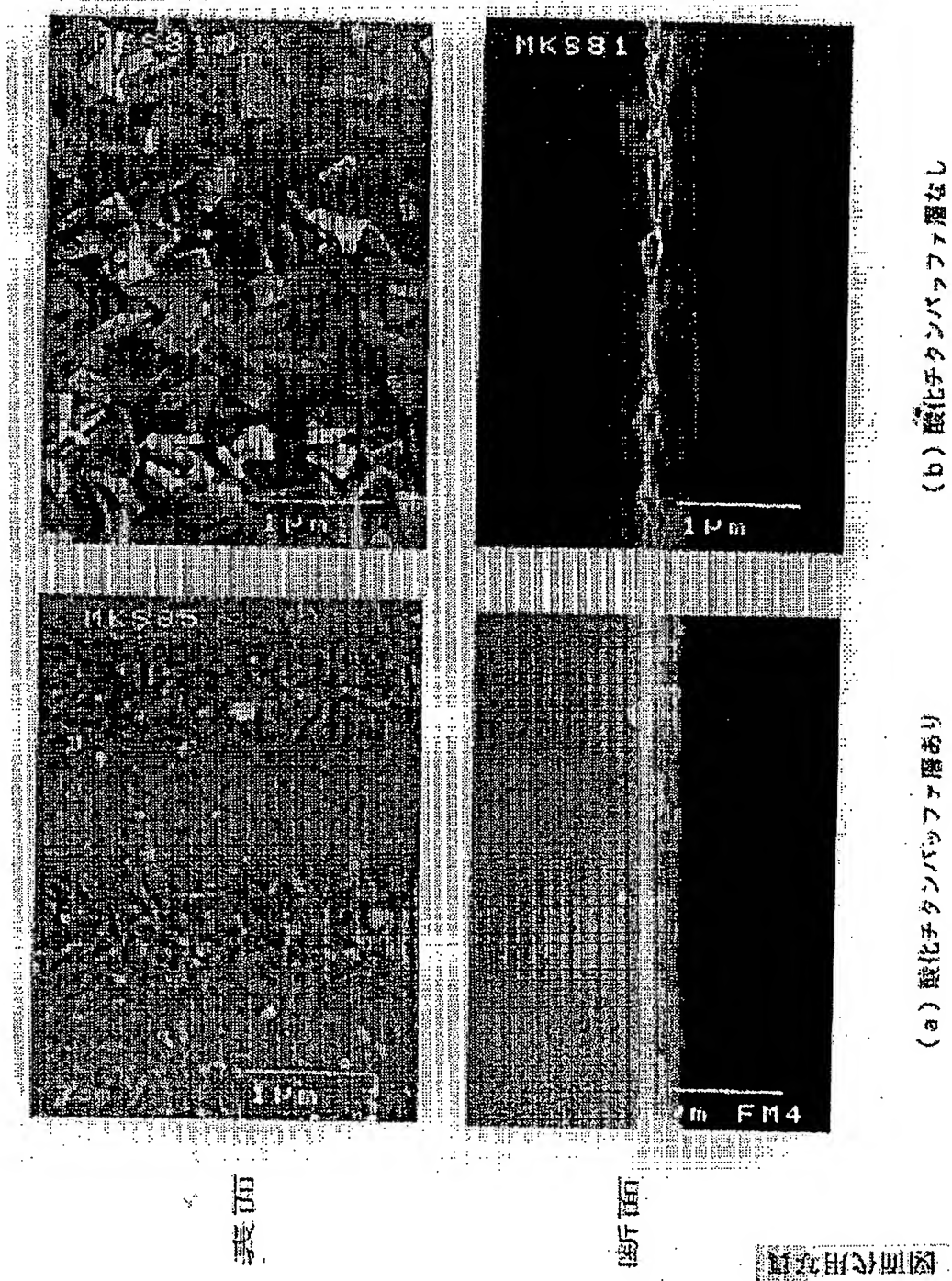
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

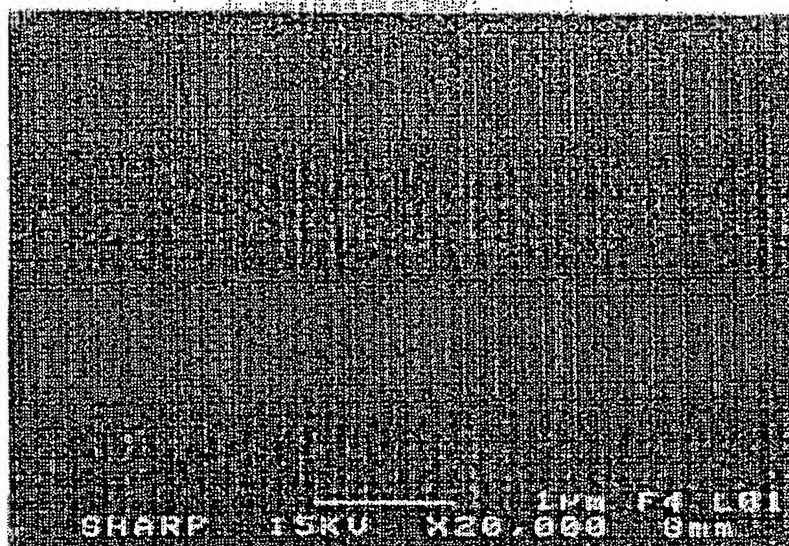


【手続補正2】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図4】

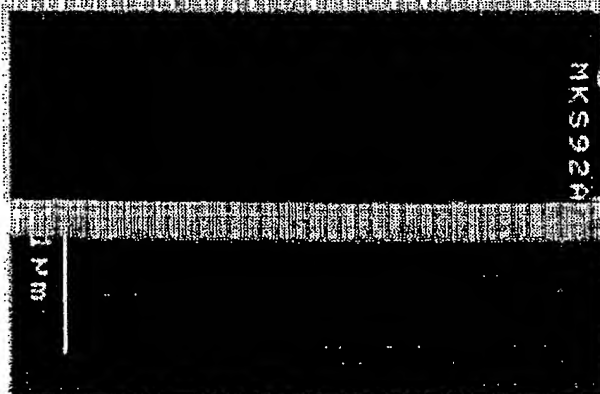
図面代用写真

表面



(a)

断面



(b)

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

H01B 3/10

H01L 27/10

27/108

21/8242

21/8247

29/788

29/792

41/24

49/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

451

H01L 41/22

A

(14)

特開平 8 - 1 6 1 9 3 3

(72)発明者 大谷 昇
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 木場 正義
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.